

JP-A-2001-48491

Publication date: December 18, 2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348491

(P2001-348491A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E S	C 0 8 J 5/00	C E S 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	
5/053		5/053	
5/529		5/529	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-171590 (P2000-171590)

(22) 出願日 平成12年6月8日 (2000. 6. 8)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 宮嶋 浩一郎

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 小出 昌史

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物およびその成形品

(57) 【要約】

【課題】 難燃性の高い樹脂組成物を得ること。

【解決手段】 多孔性アルミナと、磷含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔性アルミナと、磷含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑性樹脂からなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】多孔性アルミナが、活性アルミナ又は活性アルミナ担持体のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】多孔性アルミナの細孔容積が0.10～2.0ml/gかつ比表面積が50～1000m²/gであることを特徴とする請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】多孔性アルミナの細孔容積が0.12～1.8ml/gかつ比表面積が80～900m²/gであることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】磷含有難燃剤が磷酸アンモニウム、ピロ磷酸アンモニウム、ポリ磷酸アンモニウム、磷酸メラミン、亜磷酸メラミン、二亜磷酸ビペラジン、亜磷酸ビペラジン、亜磷酸グアナゾール、ピロ磷酸メラミンおよびピロ磷酸ビペラジンから選ばれる1種類以上であることを特徴とする請求項1乃至4いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】難燃助剤がポリヒドロキシル化合物である請求項1乃至5いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】ポリヒドロキシル化合物がモノベンタエリスリトールである請求項6記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】磷含有難燃剤と難燃助剤の重量比が1～7の範囲である請求項1乃至7いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】磷含有難燃剤と難燃助剤の重量比が2～4の範囲である請求項1乃至8いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】多孔性アルミナが0.25～10重量%である請求項1乃至9いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項11】多孔性アルミナが0.5～5重量%である請求項1乃至10いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項12】磷含有難燃剤が5～50重量%である請求項1乃至11いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項13】熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂である請求項1乃至12いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項14】請求項1乃至13いずれか記載の難燃性樹脂組成物を用いた成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化合物を含有しない難燃性樹脂組成物、更にこれを用いてなる電線、自動車内装材、建材用フィルム、電気部品などの成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂は、その優れた成形加工性、軽量性、耐久性、電気絶縁性などから幅広い分野で活用されている。しかし、金属に代表される無機材料と異なり有機材料であるため、本質的に燃えやすいという欠点を持っている。火災防止の観点から難燃性は必要不可欠であるため、各種の難燃剤を熱可塑性樹脂に配合した難燃性樹脂組成物が提示、公開されている。

【0003】熱可塑性樹脂への難燃性の付与としては、有機ハロゲン系化合物と三酸化アンチモンを配合し、両者の化学的、物理的相乗効果を利用する方法が一般的であった。しかし、有機ハロゲン系化合物を含む樹脂組成物は、燃焼時もしくは成形加工時または成形品が焼却処理される際に発生するハロゲン化水素ガス、あるいは有機ハロゲン系化合物の腐食性などが問題視されていた。また、ハロゲン系化合物を大量に添加することで機械的物性が低下するという欠点もあった。そこで、種々の問題を解決するために、ハロゲンを含まない化合物を用いることが提案されている。

【0004】代表的な提案としてカミノらの、ポリ磷酸アンモニウムと、ベンタエリトリトールとの混合物を用いる提案がある(Polym. Degrad. 7, 25～31, 1984および12, 203, 1985)。また、特開平7-62142号公報では前述の混合物に結晶性アルミノシリケートを添加している。しかし、前者において、これらの混合物は樹脂に対する含有量を30重量%以上にすると、難燃性が満足のいくレベルに達せず、特にエチレンポリマーの難燃化が十分なものが得られなかったり、後者においても、依然エチレンポリマーの難燃化が十分なものが得られておらず、機械物性においても十分なものが得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハロゲンを含まない新規の難燃性樹脂組成物とその成型品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、多孔性アルミナと、磷含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑性樹脂からなることを特徴とする難燃性樹脂組成物である。

【0007】第2の発明は、多孔性アルミナが、活性アルミナ又は活性アルミナ担持体のいずれかであることを特徴とする第1の発明に記載の難燃性樹脂組成物である。

【0008】第3の発明は、多孔性アルミナの細孔容積が0.10～2.0ml/gかつ比表面積が50～1000m²/gであることを特徴とする第1又は第2の発明に記載の難燃性樹脂組成物である。

【0009】第4の発明は、多孔性アルミナの細孔容積が0.12～1.8ml/gかつ比表面積が80～900m²/gであることを特徴とする第1乃至第3の発明

いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0010】第5の発明は、燐含有難燃剤が燐酸アンモニウム、ピロ燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミン、亜燐酸メラミン、二亜燐酸ビベラジン、亜燐酸ビベラジン、亜燐酸グアナゾール、ピロ燐酸メラミンおよびピロ燐酸ビベラジンから選ばれる1種類以上であることを特徴とする第1乃至第4の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0011】第6の発明は、難燃助剤がポリヒドロキシル化合物である第1乃至第5の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0012】第7の発明は、ポリヒドロキシル化合物がモノベンタエリスリトールである第6の発明に記載の難燃性樹脂組成物である。

【0013】第8の発明は、燐含有難燃剤と難燃助剤の重量比が1~7の範囲である第1乃至第7の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0014】第9の発明は、燐含有難燃剤と難燃助剤の重量比が2~4の範囲である第1乃至第8の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0015】第10の発明は、多孔性アルミナが0.25~10重量%である第1乃至第9の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0016】第11の発明は、多孔性アルミナが0.5~5重量%である第1乃至第10の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0017】第12の発明は燐含有難燃剤が5~50重量%である第1乃至第11の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0018】第13の発明は、熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂である第1乃至第12の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0019】第14の発明は、第1乃至第13の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物を用いた成形品である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる多孔性アルミナとは、例えば水和アルミナを加熱脱水して得られる活性アルミナ又はこの活性アルミナを担持した担持体等が挙げられる。また、担持体の核物質には酸化物、珪酸塩等が挙げられるが、ゾル-ゲル法で得られるシリカゲルが好適に用いられる。

【0021】多孔性アルミナの細孔容積の範囲は0.10~2.0ml/gが好ましく、特に0.12~1.8ml/gの範囲が好ましい。前記の範囲外にあると、難燃性が不十分となり、機械物性も十分なものが得られない。

【0022】また、多孔性アルミナの比表面積の範囲は50~1000m²/gが好ましく、特に80~900

m²/gの範囲が好ましい。前記の範囲外にあると、難燃性が不十分となり、加工時の成形性が悪くなる。

【0023】すなわち、本発明における多孔性アルミナの好ましい細孔容積と比表面積の範囲の組み合わせは、0.10~2.0ml/gかつ50~1000m²/g、より好ましくは0.12~1.8ml/gかつ80~900m²/gである。尚、本発明における多孔性アルミナの細孔容積及び比表面積の値は、窒素BET法等の通常用いられる方法にて測定した。

【0024】前述の細孔容積および比表面積を有していると難燃性に優れ、機械物性も高くなるかは未だ明らかではないが、難燃性においては活性アルミナの吸着能が酸性物質の他に塩基性物質にも効果を奏するため、樹脂の分解で生じたラジカル捕捉効果を及ぼすことによって難燃性が向上すると推測される。また、燃焼時の分解生成物の粘度を高めて液だれを防止（ドリップ防止）すると推測される。機械物性においては、多孔性アルミナがポリマーを包含できるため、ポリマーとの界面接着性に優れ、引張り破壊強さ、引張り伸び等の機械物性を保持できると推測される。以上、本発明について説明をおこなったが、これらの説明に限定されるものではない。

【0025】また、多孔性アルミナは、好ましくは0.1~90μm、好ましくは0.3~75μmの粉末の状態で用いられる。この範囲外では難燃性が不十分であったり、成形品の外観が悪くなり、また機械物性が低下する。

【0026】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる燐含有難燃剤としては燐酸エステル、赤燐などの燐含有化合物、燐及び窒素含有化合物等が挙げられるが、好ましくは燐酸アンモニウム、ピロ燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミン、亜燐酸メラミン、二亜燐酸ビベラジン、亜燐酸ビベラジン、亜燐酸グアナゾール、ピロ燐酸メラミンおよびピロ燐酸ビベラジンから選ばれるものがよく、これらの1種、又は2種以上を併用してもよい。また、必要に応じてこれらに表面処理を行ったものを用いてもよい。

【0027】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる難燃助剤にはポリヒドロキシル化合物が用いられることが好ましい。例えば、グルコース、マルトースおよびアラビノース等の糖類、アラビトール、エリスリトール、ソルビトール、イノシトール、トリメチロールプロパン、グリセロール、モノー、ジー及びトリベンタエリスリトール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のポリヒドロキシルポリマー、アミドン、ポリエチレングリコール等のポリヒドロキシルアルコール及びエチレン・ビニルアルコールコポリマー等が挙げられる。これらの化合物の中ではモノベンタエリスリトールが特に好ましい。これらは1種、又は2種以上の併用が可能である。

【0028】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる熱

可塑性樹脂には、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン）、AS樹脂（アクリロニトリルスチレン）、HIPS（ハイインパクトポリスチレン）、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン、アクリルゴムなどが挙げられ、これらの混合物であっても良い。例えばポリオレフィン系樹脂には、エチレンのポリマーまたはコポリマー、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、ポリケトン、エチレンと α -オレフィンの共重合体があり、他のモノマーとして、不飽和酸エステル、不飽和酸無水物、芳香族化合物、アイオノマー（Ca、Mg、Znで全体または一部が塩となったエチレン/アクリルまたはメタクリル酸のコポリマー等）、ビニル化合物などがあり、具体的にはビニルアルコール、スチレン、ビニルエーテル、無水マレイン酸、一酸化炭素、N-ビニルカルバゾール、などが挙げられる。プロピレンのポリマーまたはコポリマーには、プロピレンのホモポリマー、エチレンとのランダムまたはブロックコポリマーなどがある。また、上記のポリマーおよびコポリマーを化学的に反応、変性または架橋したものをを用いてもよく、単独または2種以上をブレンドして用いても良い。具体的にはEVAの酸化物、押出機内で動的加硫を用いて製造されたオレフィン系エラストマーなども含まれる。

【0029】これらの熱可塑性樹脂の中でもオレフィン系樹脂が好ましく、特にポリエチレン、ポリプロピレン、EVAは機械的強度と難燃性のバランスが良く、各種の用途に適応できるため好ましい。ポリオレフィン系樹脂の少なくとも一部がこれらの樹脂のいずれかであることが好ましい。

【0030】本発明におけるEVAとは、エチレンと酢酸ビニルを共重合したものである。難燃性と機械物性及び柔軟性のバランスの観点では、酢酸ビニル含量が15重量%より少ないと成形品の硬度が高くなりやすく、また30重量%より多いと機械物性が低下しやすい。従って酢酸ビニル含量は15～30重量%が好ましい。

【0031】本発明の難燃性樹脂組成物における多孔性アルミナの含有量は0.25～10重量%が好ましく、特に0.5～5重量%が好ましい。前述の範囲にあれば難燃性、機械物性に優れた難燃性樹脂組成物およびその成形品が得られる。

【0032】本発明の難燃性樹脂組成物における燐含有難燃剤の含有量は5～50重量%が好ましい。5重量%未満では難燃性が不充分であり、50重量%を超えると、著しく機械物性を損なうおそれがある。難燃性と機械物性のバランスを考えると、10～40重量%が特に

好ましい。

【0033】本発明の難燃性樹脂組成物における難燃剤の含有量は、燐含有難燃剤の含有量との関係によって決まる。好ましい燐含有難燃剤/難燃剤の重量比率は1～7、好ましくは2～4の範囲で変えることができる。

【0034】本発明の難燃性樹脂組成物は、上記の多孔性アルミナ、燐含有難燃剤、難燃剤、熱可塑性樹脂とを二本ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、二軸混練機等で熔融混練することにより容易に製造できる。

【0035】また、上記成分以外に通常合成樹脂で使用されている各種の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱劣化安定剤、着色用各種染料、架橋剤、架橋助剤、発泡剤、滑剤などを含有させることができる。

【0036】難燃性樹脂組成物がコンパウンドの場合はそのまま、マスターバッチの場合は適宜熱可塑性樹脂で希釈することにより所望の難燃剤濃度とし、押出機、射出成形機などを用いて成形加工を行い、成形品とされる。希釈する熱可塑性樹脂は、難燃性樹脂組成物の製造に用いられた熱可塑性樹脂と相溶性のあるものであればよく、同一のものでよい。

【0037】成形品としては難燃性を要求されるプラスチック素材に利用することができ、また、必要に応じて化学架橋、電子線架橋等により成形品を2次加工して用いることができる。例えば電線、自動車内装材、建材用フィルム、電気部品、雑貨などがあげられるがこれらの用途に限定されるものではない。

【0038】

【実施例】以下、実施例および比較例を用いて、本発明を説明する。尚、%とは重量%を示す。下記の成分を用いて組成物を調整した。

<A. 樹脂>

(A1) 低密度ポリエチレン：MFR=7.2g/10min (ASTM-D1238), 密度0.917g/cm³ (ASTM-D1505)

(A2) エチレン-酢酸ビニル 共重合体：酢酸ビニルの含有量25重量%, MFR=2g/10min (JIS K6730)

(A3) 直鎖状低密度ポリエチレン（エチレン-1-ヘキセン共重合体）：MFR=2.1g/10min (ASTM-D1238), 密度0.930g/cm³ (ASTM-D1505)

(A4) エチレン-アクリル酸エチル 共重合体：アクリル酸エチルの含有量18重量%, MFR=6g/10min (JIS K6730)

(A5) ランダムポリプロピレン：エチレンの含有量4モル%, MFR=7.1g/10min (ASTM-D1238, 230℃)

<B. 燐含有難燃剤>

(B1) ポリ磷酸アンモニウム：磷成分31.5重量%、窒素成分14.5重量%、一般式 $(\text{NH}_4)_n\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 。(但し、 $n>1000$ で表される)

<C. 難燃助剤>

(C1) モノベンタエリスリトール：融点260℃、モノ体99重量%以上

[0039] <D. 多孔性アルミナ>

多孔性アルミナの細孔容積および比表面積は窒素BET法にて測定した。

(D1) 活性アルミナ (A1, $\text{O}_2 = 98$ 重量%以上、加熱減量150℃: 1.2%) で、比表面積320m²/g、細孔容積0.50ml/gのもの。

(D2) D1を加熱処理して比表面積200m²/g、細孔容積0.30ml/gとした活性アルミナ。

(D3) 活性アルミナ20重量%をシリカゲル80重量%に均持した均持体で、比表面積500m²/g、細孔*

*容積0.40ml/gのもの。

[0040] 上記成分を表1、2に記載の配合量(重量%)で混合し、140~200℃に設定した二本ロールで5分間熔融混練して難燃性樹脂組成物を得、これから220℃の熱プレスにて板状試料を作成し、以下の評価をそれぞれ行った。

[0041] <酸素指数> JIS K-7201に従って板状試料の酸素指数(OI)を測定した。

<難燃性> UL94規格の垂直燃焼テスト(サンプルの厚さ3.2mm)に準拠して評価した。

<機械物性> JIS K-6301に従って3号ダンベルにて打ち抜き、引張速度200mm/minにて引張り破壊強さ(MPa)および引張り破壊伸び(%)を測定した。

[0042]

[表1]

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
A1	71	71	71	71	71	71	72	72	78	78
A2										
B1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
C1	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
D1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1
D2										
D3										
ステアリン酸マグネシウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸素指数	27.6	28.1	27.6	30.3	31.1	29.8	26.3	28.1	20.6	21.1
UL94	不合格	不合格	不合格	V0	V0	V0	不合格	V2	不合格	不合格
引張破壊強度(MPa)	—	—	—	11.4	11.7	10.4	—	10.8	—	—
引張破壊伸び(%)	—	—	—	800	625	567	—	592	—	—

*不合格：V0、V1、V2のいずれにも合格しないことを意味する。

[0043]

※30※ [表2]

	実施例						比較例		
	7	8	9	10	11	12	5	6	7
A2	57	78.5	69	57	71	71	72	72	72
A3									
A4									
A5									
B1	30	15	20	30	20	20	20	20	20
C1	10	5	7	10	7	7	7	7	7
D2	2	0.5	3	2	1	1	0	0	0
ステアリン酸マグネシウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸素指数	33.2	27.6	28.3	31.8	27.6	35.8	25.9	27.2	28.5
UL94	V0	V2	V0	V0	不合格	V2	不合格	不合格	V2
引張破壊強度(MPa)	9.3	11.8	10.3	11.8	—	—	—	—	—
引張破壊伸び(%)	800	820	613	540	—	—	—	—	—

*不合格：V0、V1、V2のいずれにも合格しないことを意味する。

[0044]

【発明の効果】本発明のハロゲン元素を含有しない難燃性樹脂組成物は、優れた難燃性と機械物性を有するた

め、電線、自動車内装材、建材用フィルム、電気部品などの成形品として極めて有効である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 K 7/24

C 0 8 K 7/24

C 0 8 L 23/02

C 0 8 L 23/02

Fターム(参考) 4F071 AA02 AA15 AB18 AB25 AC05
AC15 AF47 AH03 AH10 AH12
BA01 BB05 BB06 BC01 BC07
4J002 AA011 BB031 BB061 BB121
DA057 DE146 DH037 DH057
EC058 EW067 FA096 FD016
FD137 FD138